

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-161234

⑮ Int. Cl.⁵

B 01 D 71/82
61/02
C 08 L 77/06

識別記号

5 1 0

L Q X

庁内整理番号

7824-4D

9053-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)6月4日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑭ 発明の名称 複合膜の製造方法

⑰ 特 願 平2-286805

⑱ 出 願 平2(1990)10月24日

⑲ 発 明 者 谷 杉 英 昭 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 発 明 者 高 橋 世 理 哉 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 発 明 者 植 村 忠 廣 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

複合膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水に溶解せしめた多官能性アミンと有機溶媒に溶解せしめた多官能性酸ハロゲン化物との界面重縮によって得られるポリアミド系活性層を多孔性支持体上に被覆して複合膜を製造する方法において、多官能性酸ハロゲン化物を溶解せしめる有機溶媒が、1-ブロモプロパン、1-ブロモヘキサン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素およびこれらの混合物からなる群より選ばれた1種であることを特徴とする複合膜の製造方法。

(2) ポリアミド系活性層が2個以上のアミノ基を有する多官能性アミンと、2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する多官能性酸ハロゲン化物から形成される架橋ポリアミド系の超薄膜であることを特徴とする、請求項(1)記載の複合膜の製造方法。

(3) 多官能性アミンが、脂肪族アミン、芳香族

アミン、およびこれらの混合物から選ばれることを特徴とする、請求項(2)記載の複合膜の製造方法。

(4) 多官能性アミンが、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルプロパンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1, 3-ビス(4-ピペリジル)メタン、1, 3-ビス(4-ピペリジル)プロパン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼンから選ばれることを特徴とする、請求項(3)記載の複合膜の製造方法。

(5) 多官能性酸ハロゲン化物が、脂環式酸ハロゲン化物、芳香族酸ハロゲン化物、およびこれらの混合物から選ばれることを特徴とする、請求項(2)記載の複合膜の製造方法。

(6) 多官能性酸ハロゲン化物が、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸ハロゲン化物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ハロゲン化物、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ハロゲン化

物、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ハロゲン化物、テレフタル酸ハロゲン化物、イソフタル酸ハロゲン化物から選ばれることを特徴とする、請求項(5)記載の複合膜の製造方法。

(7)多孔性支持体が、ポリエーテルスルホン、またはポリフェニレンスルフィドスルホンのいずれかからなることを特徴とする、請求項(1)記載の複合膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、液状混合物の選択透過、およびカン水や海水の脱塩に有用な複合半透膜の製造方法に関する。

[従来の技術]

従来、逆浸透法による膜分離は、その原理から多くの分野への用途展開が期待され、その応用分野も海水淡水化、カン水淡水化に代表される脱塩分野から、有価物の濃縮回収、超純水製造、有機液体混合物分離に至るまで非常に広範囲にわたっている。それに伴い逆浸透法に対する要求特性も

用途に応じて多種多様なものになっているが、基本的には分離性能(排除率、透水量)、耐久性(透水量の経時変化)、耐熱性、耐薬品性、耐溶媒性、耐保存安定性などが要求される。例えば食品分野においては、高温下での殺菌操作が工程上必要となる場合が多く、そのため、高温蒸気や熱湯で繰り返し洗浄処理を行っても安定した性能を有する逆浸透膜の開発が望まれている。さらに石油精製、含有有機物排水の処理、有機物製品の脱水、アルコール含有飲料の濃縮・分離等の様々な分野で、耐薬品性、耐溶媒性を有する逆浸透膜の開発が要求されている。

この要求特性を満たす半透膜として、多孔性支持体(膜)上に実質的に分離性能を司る活性層(超薄膜層)を被覆した複合膜が開発されている。複合膜においては、活性層と多孔性支持体を各々の用途に最適な素材を選ぶことが可能となり、製膜技術の自由度が増す。従って、耐熱性、耐薬品性、耐溶媒性を有する多孔性支持体と活性層との組み合わせによって、上述の要求特性に対処する

試みがなされているが、全てを満足するものは得られていない。

活性層としては、特に高排除率、高透水量が得られるという点で、架橋ポリアミドが優れており、架橋ポリアミドからなる活性層をポリスルホン多孔性支持体上に連続的に形成せしめた逆浸透膜は、現在様々な分野で応用されている。その一例として特公昭55-147106号公報には、多官能性アミン水溶液を多孔性支持体表面に塗布した後、多官能性酸ハロゲン化物を有機溶媒に溶解した溶液と接触せしめて複合膜化する方法が開示されている。さらに低圧で高透水性を有するものとしては、米国特許第4,259,183号明細書にはビペラジンポリアミドからなる超薄膜層を多孔性支持体上に連続的に形成せしめた逆浸透膜が示されている。その他の例としては、米国特許第3,744,642号明細書、同第3,926,798号明細書、同第4,557,949号明細書、同第4,366,062号明細書、特開昭55-24303号公報などが知られている。

一方、優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶媒性を有する多孔性支持体素材としてポリエーテルスルホンが知られている。ポリエーテルスルホンからなる多孔性支持体上に架橋ポリアミド系活性層を形成せしめた複合膜化の例としては、特開昭58-49407号公報が知られている。

さらにポリエーテルスルホンよりも優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶媒性を有する多孔性支持体素材としてポリフェニレンスルフィドスルホンが知られており、例えば国際公開番号JP89/00996号明細書にはポリフェニレンスルフィドスルホン多孔性支持体が示されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、特公昭55-147106号公報に示されたような、ポリスルホンを多孔性支持体とする架橋ポリアミド系複合膜は、多孔性支持体の耐熱性が不十分であるため、高温下での分離、および殺菌等の高温処理が必要となる操作条件下で用いることが困難であった。さらにポリスルホン多孔性支持体の耐溶媒性、耐薬品性が乏しいた

め、高濃度の有機物液体の分離に適用するには問題があった。

また、耐溶媒性、耐薬品性に優れたポリエーテルスルホンを多孔性支持体として用いた場合、ポリスルホンを多孔性支持体として用いた架橋ポリアミド系複合膜と比べて、透水性が著しく減少するため実用性に問題があった。

さらに、1-ブロモヘキサン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素はポリスルホン多孔性支持体を著しく損傷するために、ポリアミド系活性層とポリスルホン多孔性支持体からなる複合膜の形成には不適當な溶媒であった。

本発明はかかる従来技術の欠点を解決しようとするものであり、架橋ポリアミドからなる超薄膜層と多孔性支持体により形成される複合膜の製造方法において、ポリエーテルスルホンおよびポリフェニレンスルフィトスルホンからなる多孔性支持体を用い、さらに界面重縮合反応に供する有機溶媒を選択することにより、高有機物除去性、高脱塩性、高透水量を有し、しかも耐熱性、耐溶媒

性、耐薬品性の優れた半透性複合膜の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

「水に溶解せしめた多官能性アミンと有機溶媒に溶解せしめた多官能性酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られるポリアミド系活性層を多孔性支持体上に被覆して複合膜を製造する方法において、多官能性酸ハロゲン化物を溶解せしめる有機溶媒が、1-ブロモプロパン、1-ブロモヘキサン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素およびこれらの混合物からなる群より選ばれた1種であることを特徴とする複合膜の製造方法。」

本発明の複合膜の製造方法は、実質的に分離性能を有する超薄膜（活性層）が、直接または、中間層を介して実質的に分離性能を有さない多孔性支持体（膜）上に被覆されてなる複合膜に適用可能であり、特に、界面重縮合などのインサイチュ-法で形成される型のものに適用するものである。

本発明において、活性層は架橋ポリアミドを主成分とするものであって、多官能性アミンと多官能性酸ハロゲン化物の界面重縮合反応により形成された超薄膜であり、その厚さは100 Å～10,000 Åの間からその目的に応じて選ぶことができる。

多官能性アミンとしては架橋ポリアミドを形成するものであればどのようなものであっても良く、脂肪族アミン、芳香族アミン、またこれらの混合物のいずれであっても良い。

脂肪族アミンとしては、ジアミンであることが好ましく、脂肪族アミンの具体例としては、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルプロパレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1, 3-ビス（4-ピペリジル）メタン、1, 3-ビス（4-ピペリジル）プロパンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、ジアミンあるいは、トリアミンであることが好ましく、芳香族ジアミンまたは芳香族トリアミン単独、あるいは芳香族ジ

アミンおよび芳香族トリアミンの混合物の形で好ましく用いられる。

芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンなどが挙げられるが、透水性に優れた架橋ポリアミド活性層の形成が可能であることからm-フェニレンジアミンが好ましい。

芳香族トリアミンとしては、高い脱塩率と有機物の排除率、そして高架橋密度による活性層の構造安定性という点から1, 3, 5-トリアミノベンゼンである事が好ましい。これらの多官能性アミンは水に溶解して使用する。

多官能性酸ハロゲン化物とは、2つ以上のハロゲンを有する分子であり、上記多官能性アミンとの界面重縮合反応によりポリアミドを与える物である。該多官能性酸ハロゲン化物として、例えば、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸ハロゲン化物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ハロゲン化物、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ハロゲン化物等を用いることができる。これ

らの多官能性酸ハロゲン化物は、単独で用いることもできるが、他の脂環式または芳香族酸ハロゲン化物との混合物として用いることもできる。混和させる芳香族酸ハロゲン化物としては、例えば、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ハロゲン化物、テレフタル酸ハロゲン化物、イソフタル酸ハロゲン化物等を挙げることができる。

多官能性芳香族アミンとの反応性を考慮すると、
該多官能性酸ハロゲン化物は多官能性酸塩化物で
あることが好ましい。

これらの多官能性酸ハロゲン化物は有機溶媒に溶解して使用する。該有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能性酸ハロゲン化物を溶解せしめ、多孔性支持体を損傷しないことが必要である。さらに該多官能性酸ハロゲン化物はアミノ化合物、酸ハロゲン化物、および形成されたポリアミドに不活性である必要がある。適切な有機溶媒の選択は、界面重縮合反応において反応速度を高め、架橋ポリアミド活性層の均一形成能を助長する作用を有するため、複合膜の分離性能に多大な影響を

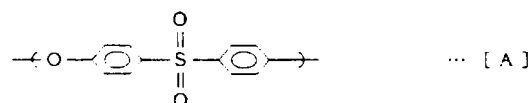
媒である 1-ブロモブタン、1-ブロモヘキサン、四塩化炭素は、従来のポリスルホンを多孔性支持体とするポリアミド系複合膜においては、排除性能、透水性能ともに不十分であり、特に 1-ブロモヘキサン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素はポリスルホン多孔性支持体を損傷する為にポリアミド系複合膜の多孔性支持体として適用することが困難である。

本発明において、多孔性支持体はポリエーテル
スルホン、またはポリフェニレンスルフィドスル
ホンからなる多孔性支持体を用いることができる。
多孔性支持体は均一な微細な孔、あるいは片面か
らもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔を有す
るものであり、その微細孔の大きさはその片面の
大きさが1, 0 0 0 Å以下であるような構造の支
持体が好ましい。該多孔性支持体は、通常、ポリ
エステルまたは芳香族ポリアミドより選ばれる少
なくとも一種を主成分とする布帛により強化され
る。このような多孔性支持体の製造方法は、通常
の溶媒蒸発工程、凝固工程からなる公知の製膜法

及ぼす。

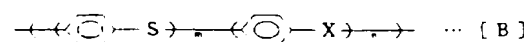
従来、界面重縮合反応に供する該有機溶媒としてはn-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロトリフロロエタン等が用いられている。これらはポリスルホン多孔性支持体を用いた架橋ポリアミド系複合膜化に関しては十分な効果が得られるか、ポリエーテルスルホン、およびポリフェニレンスルフィドスルホンからなる多孔性支持体に対しては効果が不十分であることが指摘される。すなわち、ポリスルホン多孔性支持体を用いた架橋ポリアミド系複合膜と比較して、脱塩性が不十分であり、また透水性を著しく減少する傾向にあった。本発明では該有機溶媒として1-ブロモブタン、1-ブロモヘキサン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素およびこれらの混合物を用いることにより、ポリエーテルスルホン、およびポリフェニレンスルフィドスルホンを多孔性支持体とする架橋ポリアミド系複合膜においても、高脱塩性、高透水性を有するものが得られることを見出だした。本発明に用いた有機溶

によって得られる多孔性支持体が好ましく用いられる。ポリエーテルスルホンとしては、化学的、機械的、熱的に安定性が高く、さらに孔径が制御し易く、寸法安定性の高い、繰返し単位〔A〕



よりなるポリエーテルスルホンを用いるのが好ましく、例えば、上記ポリスルホンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それをドデシル硫酸ソーダ0.5重量%およびDMF2重量%を含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有したポリエーテルスルホン多孔性支持体が得られる。

ポリフェニレンスルフィドスルホンについては、
下記の繰り返し単位〔B〕



(XはSO₂、SOおよびCOから選ばれ、m、nは自然数を表す。)

を有する重合体からなるポリフェニレンスルフィドスルオンを用いるのが、優れた耐溶媒性、耐薬品性、耐熱性、製膜加工性を得る上で好ましい。かかるポリフェニレンスルフィドスルオン多孔性支持体は、国際公開番号JP89/00996号明細書に開示の方法によって製造することが可能であり、例えば、上記ポリフェニレンスルフィドスルオンのジメチルイミダゾリジノン溶液をポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それを水溶液中で湿式凝固させることによって、ポリフェニレンスルフィドスルオン多孔性支持体が得られる。

次に、本複合膜の製造方法について説明する。

本発明において、活性層は、前述の多官能性アミンを含有する水溶液と、多官能性酸ハロゲン化物を含有する水と非混和性の有機溶媒液体を用い、界面重縮合反応によって形成される。

多官能性アミン水溶液におけるアミノ化合物の

濃度は0.1～10重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、該水溶液には界面重縮合反応を阻害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒、酸化防止剤等が含まれていても良い。

多孔性支持体への該アミン水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されていれば良く、公知の塗布手段、例えば、該水溶液を多孔性支持体表面にコーティングする方法、多孔性支持体を該水溶液に浸漬する方法等で行うことができる。

次いで過剰に塗布された該アミン水溶液を液切り工程により除去する。液切りの方法としては、例えば膜面を垂直方向に保持して自然流下させる方法などがある。

次に、前述の多官能性酸ハロゲン化物の1-ブロモブタン、1-ブロモヘキサン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素およびこれらの混合物のいずれかからなる溶液を塗布し、界面重縮合反応により架橋ポリアミド活性層を形成させる。本発明において、ジクロロトリフロロエタン中の

酸ハロゲン化物の濃度は通常0.01～10重量%、好ましくは0.02～2重量%であり、酸ハロゲン化物の濃度が0.01重量%未満であると効果が乏しく、10重量%を超えると分離性能が低下する上に該多孔性支持体を損傷する恐れがある。

多官能性酸ハロゲン化物のアミノ化合物水溶液相への接触の方法は、アミノ化合物水溶液の多孔性支持体への被覆方法と同様に、多官能性酸ハロゲン化物を含んだ有機溶媒を膜面に塗布した後、過剰に塗布された該多官能性酸ハロゲン化物溶液を液切り工程により除去する。液切り後、膜表面を乾燥するには、例えば液切り後、膜面を垂直方向に保持して自然乾燥させる方法があるが、沸点の高い1-ブロモブタン、または1-ブロモヘキサンを該有機溶媒として用いた場合、生産性の問題から該架橋剤溶液を液切り後さらに加熱を行い、膜表面の残存溶媒を蒸発せしめることがより好ましい。該多孔性支持体の加熱処理は50℃以下で10分未満行う事が好ましい。50℃以上である

とアミノ化合物の酸化が促進されるため分離性能が著しく低下する恐れがあり、また10分以上加熱すると同様な理由で分離性能を損なう恐れがある。架橋剤溶液を蒸発除去後、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で洗浄する。

このようにして得られた複合膜は、これだけでも十分良好な分離性能を発現するが、さらに該複合膜をpH6～13の塩素含有水溶液に浸漬することにより分離性能、特に、排除率、透水阻を向上せしめることができる。塩素発生試薬としては、塩素ガス、サラシ粉、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、クロラミンB、クロラミンD、ハルゾン、ジクロロジメチルヒダントイン、塩素化イソシアヌル酸およびその塩などを代表例として挙げることができ、酸化力の強さによって濃度を決定することが好ましい。上記の塩素発生試薬の中で、次亜塩素酸ナトリウム水溶液が、取扱性の点から好ましい。塩素含有水溶液の酸化力とpHの間には重要な関係があり、pHが6より低い場合は、十分な酸化力を示さず、又、pHが13を越

えるとアミド結合の加水分解が生じ、活性層が損傷を受けるため、ともに不適当である。従って、pH 6～13で塩素含有水溶液に浸漬するのが好ましい。

また、より好ましくは、このようにして得られた複合膜を亜硝酸塩含有水溶液に浸漬する。これにより、分離性能を向上せしめることもありうる。

以下の実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例において、排除率は次式により求めた。

排除率 [%]

$$= 1 - \frac{\text{膜透過液中の溶質濃度}}{\text{膜供給液中の溶質濃度}} \times 100$$

本発明において使用した繊維補強ポリエーテルスルホン支持体は、以下の手法により製造した。

タテ30cmヨコ20cmの大きさのポリエーテル繊維からなるタフタ（タテ糸、ヨコ糸とも150デニールのマルチフィラメント糸、繊維密度タテ9

ポリフェニレンスルフィドスルホン支持体（以下FR-PPSS支持体と略す）を作製する。このようにして得られたFR-PPSS支持体（厚さ210～215μ）の純水透過係数は、圧力1kg/cm²、温度25℃で測定して0.005～0.01g/cm²・sec・atmであった。

比較例に用いた繊維補強ポリスルホン支持体は、以下の手法により製造した。

上述のタフタをガラス板上に固定し、その上にポリスルホン（ユニオン・カーバイト社製のVidel P-3500）の15重量%ジメチルホルムアミド溶液を200μの厚みで室温（20℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持体（以下FR-PS支持体と略す）を作製する。このようにして得られたFR-PS支持体（厚さ210～215μ）の純水透過係数は、圧力1kg/cm²、温度25℃で測定して0.005～0.01g/cm²・sec・atmであった。

実施例1～2

0本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ）をガラス板上に固定し、その上にポリエーテルスルホン（アイ・シー・アイ社製のVictrex 4800G）の18重量%DMF溶液を200μの厚みで室温（20℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリエーテルスルホン支持体（以下FR-PES支持体と略す）を作製する。このようにして得られたFR-PES支持体（厚さ210～215μ）の純水透過係数は、圧力1kg/cm²、温度25℃で測定して0.005～0.01g/cm²・sec・atmであった。

また、本発明において使用した繊維補強ポリフェニレンスルフィドスルホン支持体は、以下の手法により製造した。

上述のタフタをガラス板上に固定し、その上にポリフェニレンスルフィドスルホンの18重量%ジメチルイミダゾリジノン溶液を220μの厚みで室温（20℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強

FR-PES支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ表1に示した有機溶媒からなる溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、40℃で3分間熱処理することによって、膜表面の残存溶媒を乾燥し、さらに炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH 6.5に調整した1500ppm食塩水を原水とし、15kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果を表1に示す。

実施例3～4

FR-PPSS支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレ

ンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。
 該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1,3,5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ表1に示した有機溶媒からなる溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、40℃で3分間熱処理することによって、膜表面の残存溶媒を乾燥し、さらに炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH6.5に調整した1500ppm食塩水を原水とし、15kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果を表1に示す。

表1

	支 持 膜	溶 媒	排 除 率 (%)	造 水 量 (m ³ /m ² 日)
実施例1	FR-PES	1-ブロモブタン	99.2	0.88
実施例2	FR-PES	1-ブロモヘキサン	99.5	0.84
実施例3	FR-PPSS	1-ブロモブタン	77.5	0.86
実施例4	FR-PPSS	1-ブロモヘキサン	95.2	0.65

実施例5

FR-PES支持体を4重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.1重量%のイソフタル酸塩化物を含んだ1-ブロモヘキサン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、40℃で3分間熱処理することによって、膜表面の残存溶媒を乾燥し、さらに炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.2%、透水量0.88 m³/m²日の分離性能であった。

実施例6

FR-PSS支持体を4重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上

げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ

した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH 6.5に調整した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.1%、透水量0.84 m³/m²日の分離性能であった。

実施例8

FR-PES支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ1, 1, 1-トリクロロエタンからなる溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去

した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH 6.5に調整した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率91.7%、透水量1.11 m³/m²日の分離性能であった。

実施例7

FR-PES支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ

実施例9

FR-PES支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.05重量%のテレフタル酸塩化物と0.05重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ

した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH 6.5に調整した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.4%、透水量0.80 m³/m²日の分離性能であった。

実施例10

実施例2の複合膜を、121℃にて20分間、オートクレーブ中で滅菌処理を行った後、pH 6.5に調整した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.4%、透水量0.80 m³/m²日の分離性能であった。

実施例10

実施例2の複合膜を、エタノール中に25℃にて3日間浸漬した後、pH 6.5に調整した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.2%、透水量0.76 m³/m²日の分離性能で

あった。

比較例1

FR-P S支持体を1重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンと1重量%のm-フェニレンジアミンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.1重量%の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸塩化物を含んだ四塩化炭素溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、pH 6.5に調製した1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率11.8%、透水量1.88 m³/m²日の分離性能であった。

比較例2

FR-PPSS支持体を4重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンを含んだ水溶液中に1分間

浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.1重量%のイソフタル酸塩化物を含んだトリクロロトリフロエタン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率98.0%、透水量0.3 m³/m²日の分離性能であった。

比較例3

FR-P S支持体を4重量%の1, 3, 5-トリアミノベンゼンを含んだ水溶液中に1分間浸漬した。該支持体を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持体表面から余分な水溶液を取り除いた後、0.1重量%のイソフタル酸塩化物を含んだトリクロロトリフロエタン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にし

て余分な溶液を液切りして除去した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合膜を、1500 ppm食塩水を原水とし、15 kg/cm²、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.1%、透水量1.3 m³/m²日の分離性能であった。この複合膜を12.1℃にて20分間、オートクレーブ中で滅菌処理を行い上述の評価条件にて逆浸透テストした結果、排除率97.0%、透水量1.5 m³/m²日の分離性能であった。

〔発明の効果〕

本発明により、脱塩性、透水性にすぐれ、かつ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性の優れた半透性複合膜を再現性良く、提供することが可能となった。本発明の半透性複合膜を用いることによって、食品分野等の耐熱性が要求される操作条件での使用が可能となり、また、有機液体混合物の分離除去を経済性に有利な条件で提供することができる。

